

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260401

(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40
// C07D317/40

(21)Application number : 10-059978

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 11.03.1998

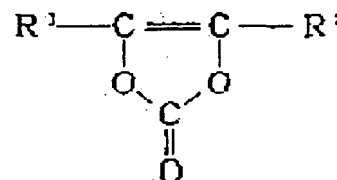
(72)Inventor : TAN HIROAKI
ONOMI TAKEHIKO
TORIIDA MASAHIRO
MITA SATOKO
SAITO ARINORI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECODARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve incombustibility, a generated voltage and battery charge/ discharge performances by including a specific vinylene carbonate derivative and a phosphate compound in a nonaqueous solvent formed together with an electrolyte.

SOLUTION: A vinylene carbonate derivative is shown by a formula and included by 0.001 wt.% or more, preferably 0.1-5 wt.%. A phosphate compound, added by 0.1 wt.% or more for imparting incombustibility, has preferably an alkyl group or a fluorine-substituted alkyl group or the like having a carbon number of one to six, especially preferably trimethyl phosphate. Besides, charge/ discharge efficiencies and load characteristics are improved, and also electric conductivity of an electrolyte and self-quenching property are improved, by including one or more cyclic or chain carbonic acid ester in a nonaqueous solvent. Preferably, lithium or the like is used as a negative-electrode active material, and a complex oxide of lithium and a transition metal is used as a positive-electrode active material. [In the formula, R1 and R2 are hydrogen or 1-3C alkyl groups, and may be the same].



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-260401

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月24日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

// C 0 7 D 317/40

C 0 7 D 317/40

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-59978

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月11日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 丹 弘 明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 尾 身 毅 彦

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(72) 発明者 島井田 昌 弘

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

最終頁に続く

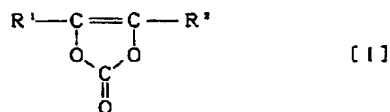
(54) 【発明の名称】 非水電解液及び非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 難燃性が高く安全で、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液を提供する。

【解決手段】 下記一般式〔I〕で表されるビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

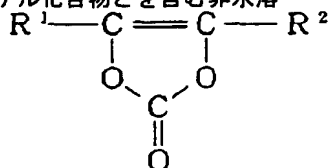
【化1】



(式中、R¹およびR²は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。)

【特許請求の範囲】

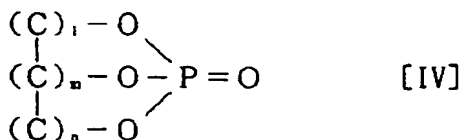
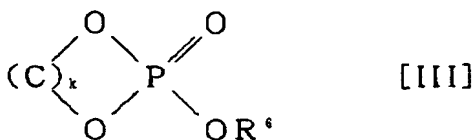
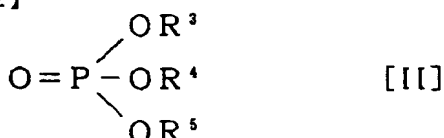
【請求項 1】 下記一般式 [I] で表されるビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物とを含む非水溶



(式中、R¹およびR²は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数 1～3 のアルキル基を示す。)

【請求項 2】 前記リン酸エステル化合物が、下記一般式 [II]～[IV] で表されるリン酸エステルであることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解液。

【化 2】



(式中、R³～R⁶は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数 1～6 のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。-(C)-は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、k、l、m、n は炭素数を示し、k は 2～8 の整数であり、l、m、n は互いに同一であっても異なってもよく 0～12 の整数であり、l、m、n の少なくとも 1 つは 1 以上の整数である。)

【請求項 3】 前記リン酸エステル化合物が、リン酸トリメチルであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解液。

【請求項 4】 前記非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルから選ばれる少なくとも 1 種の炭酸エステルをさらに含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項 5】 負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、電解液として請求項 1～4 のいずれかに記載の非水電解

液と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

【化 1】

[I]

液とを、有することを特徴とする非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、非水電解液および非水電解液二次電池に関し、さらに詳しくは難燃性が高く安全で、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液に関するとともに、この電解液を含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】 非水電解液は、リチウム電池や電気二重層コンデンサなどエネルギー貯蔵デバイスの電解液として使用され、これらのデバイスは高電圧、高エネルギー密度を有し、信頼性に優れているため、広く民生用電子機器の電源などに用いられている。非水電解液は、非水溶媒と電解質とからなり、非水溶媒としては、一般に高誘電率の有機溶媒であるプロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、あるいは低粘度の有機溶媒であるジメチルカーボネート、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソランなどが用いられている。また電解質としては、Et₄NBF₄、LiBF₄、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiAlCl₄、LiSiF₆などが用いられている。

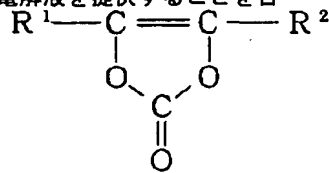
【0003】 ところで、エネルギー密度の高い電池が望まれていることから、高電圧電池について研究が進められている。例えば、電池の正極にLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄等のリチウムと遷移金属の複合酸化物を使用し、負極に炭素材料を使用した、ロッキングチェア型と呼ばれる二次電池が研究されている。この場合、電池電圧は 4V 以上を発生することができ、しかも金属リチウムの析出がないため、過充電、外部ショート、釘刺し、押しつぶし等の実験によっても安全性が確保されることが確認され、民生用として出回るようになっている。しかしながら、今後の大幅な高エネルギー密度化、また、大型化がなされた場合には、さらに安全性を向上させることが望まれ、可燃性の非水電解液は自己消火性を有することが求められている。

【0004】 このため、自己消火性のある化合物として知られているリン酸エステル類を電解液に添加することが提案されている（たとえば特開平 4-184870 号公報参照）。

【0005】しかしながら、リン酸トリエテルなどの一般的なリン酸エステル類を添加した電解液は、難燃性であって安全性は向上されるが、リン酸エステルの種類や添加量によっては、電池充放電効率、電池のエネルギー密度、電池寿命の点で必ずしも満足できないものもあった。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記の問題点に鑑みなされたもので、難燃性が高く安全で、高電圧を発生でき、かつ電池充放電性能の優れた非水電解液を提供することを目

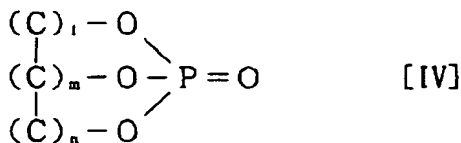
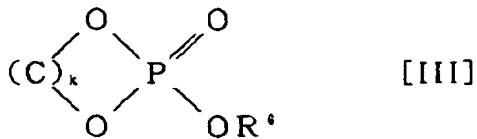
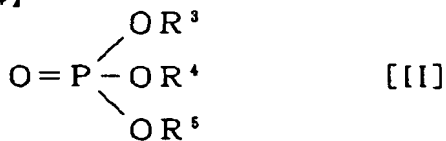


【0009】（式中、 R^1 および R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。）

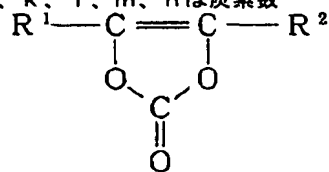
前記リン酸エステル化合物が、下記一般式 [II] ～ [IV] で表されるリン酸エステルであることが好ましく、

【0010】

【化4】



【0011】（式中、 $R^3 \sim R^6$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。-(C)-は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、 k 、 l 、 m 、 n は炭素数



【0016】（式中、 R^1 および R^2 は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。）

的とするとともに、この非水電解液を含む二次電池を提供することを目的としている。

【0007】

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、下記一般式 [I] で表されるビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴としている。

【0008】

【化3】

[I]

を示し、 k は2～8の整数であり、 l 、 m 、 n は互いに同一であっても異なってもよく0～12の整数であり、 l 、 m 、 n の少なくとも1つは1以上の整数である。）特に、リン酸トリメチルであることが好ましい。

【0012】前記非水溶媒は、さらに環状炭酸エステルと鎖状炭酸エステルの少なくとも1種を含むことが好ましい。本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、電解液として前記非水電解液とを、有することを特徴としている。

【0013】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液およびこの非水電解液を用いた非水電解液二次電池について具体的に説明する。

【0014】本発明に係る非水電解液は、特定のビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒と、電解質とからなる。

ビニレンカーボネート誘導体

本発明で用いられるビニレンカーボネート誘導体としては下記一般式 [I] で表されるものが使用される。

【0015】

【化5】

[I]

このようなビニレンカーボネート誘導体としては、ビニレンカーボネート、4,5-ジメチルビニレンカーボネート、4,5-ジエチルビニレンカーボネート、4,5-ジプロピ

ルビニレンカーボネート、4-エチル-5-メチルビニレンカーボネート、4-エチル-5-プロピルビニレンカーボネート、4-メチル-5-プロピルビニレンカーボネートなどが挙げられる。

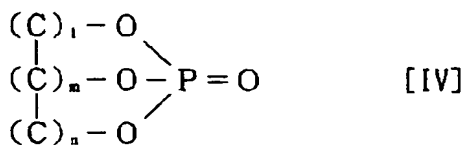
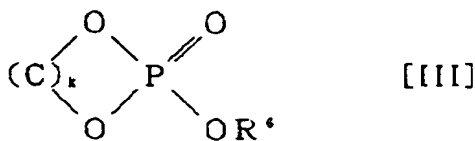
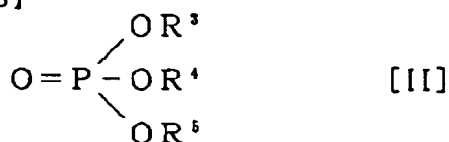
【0017】このようなビニレンカーボネート誘導体には、リン酸エステル化合物を添加する際に生じる電池の充放電効率および負荷特性の低下を改善する効果がある。

リン酸エステル化合物

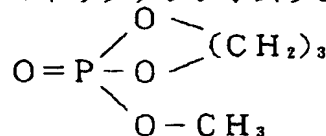
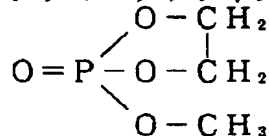
本発明で用いられるリン酸エステル化合物として、下記一般式【II】～【IV】で表されるリン酸エステルが好ましく使用される。

【0018】

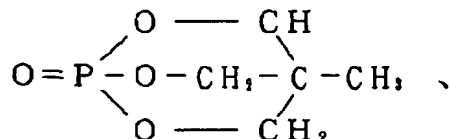
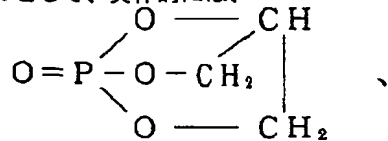
【化6】



メチルエチレンホスフェート、メチルトリメチレンホスフェート

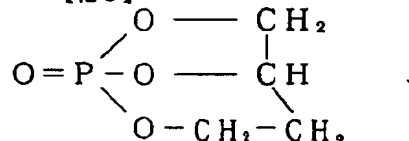


【0022】などが挙げられる。式【IV】で表されるリン酸エステルとして、具体的には、



【0023】

【化8】



トリメチロールエタンホスフェート

【0024】などが挙げられる。これらのうち、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルが難燃性付与の点で効果が大きいと好ましく、とくにリン酸トリメチルが好ましい。

【0019】（式中、 $R^3 \sim R^6$ は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のアルキル基またはフッ素置換アルキル基を示す。-(C)-は、直鎖状または分岐状の炭化水素基であり、k、l、m、nは炭素数を示し、kは2～8の整数であり、l、m、nは互いに同一であっても異なってもよく0～12の整数であり、l、m、nの少なくとも1つは1以上の整数である。）

式【II】で表されるリン酸エステルとして、具体的には、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、ジメチルエチルホスフェート、メチルジエチルホスフェートなどが挙げられる。

【0020】式【III】で表されるリン酸エステルとして、具体的には、

【0021】

【化7】

【0023】

【化8】

【0025】非水溶媒

本発明に係る非水電解液では、上記のようなビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物とを含む非水溶媒が使用される。

【0026】前記リン酸エステル化合物は、非水溶媒中に、0.1体積%以上、好ましくは1~40体積%、さらに好ましくは3~25体積%の量で含まれていることが望ましい。このような量で非水溶媒中にリン酸エステル化合物が含まれていると、非水電解液に十分な難燃性を付与することができる。

【0027】また、前記ビニレンカーボネート誘導体は、非水溶媒に対して、0.001重量%以上、好ましくは0.01~20重量%、さらに好ましくは0.1~5重量%の量で添加されていることが望ましい。このような量で非水溶媒中にビニレンカーボネート誘導体が添加されていると、リン酸エステル化合物を添加する際に生じる電池の充放電効率および負荷特性の低下を十分に改善することができる。

【0028】本発明で用いられる非水溶媒では、ビニレンカーボネート誘導体とリン酸エステル化合物以外に、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどの炭酸エステルが含まれていることが望ましい。このような炭酸エステルを含むことにより、さらに電池の充放電効率および負荷特性を改善することができる。

【0029】環状炭酸エステルとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して使用してもよい。これらの環状炭酸エステルのうち、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの混合溶媒が好ましく使用される。環状炭酸エステルが含まれていると、低温における電解質の溶解度を高めることが可能であり、電解質の輸送が容易となり、さらに電解液の電気伝導度を向上させることができる。

【0030】鎖状炭酸エステルとしては、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネートなどが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して使用してもよい。これらの鎖状炭酸エステルのうち、ジメチルカーボネートが電解液の自己消火性を高めることができるので好ましい。これらの鎖状炭酸エステルが非水溶媒中に含まれていると、非水電解液の粘度を低くすることが可能であり、電解質の溶解度をさらに高めて、常温または低温での電気伝導性に優れた電解液とすることができる。

【0031】以上のような鎖状炭酸エステルと環状炭酸エステルとは、混合して使用することもできる。このような炭酸エステルは、非水溶媒全量に対して、10~99体積%、好ましくは40~97体積%、さらに好ましくは80~97体積%の量で含まれていることが望ましい。

【0032】このような量で非水溶媒中に環状炭酸エステルが含まれていると、非水電解液の電気伝導度を高め

ることが可能であり、また鎖状炭酸エステルが含まれていると、自己消火性に優れた非水電解液を得ることができる。

【0033】さらにまた本発明で用いる非水溶媒には、上記リン酸エステル、ビニレンカーボネート誘導体、環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルの他に、通常電池用非水溶媒として用いられる蟻酸メチル、蟻酸エチル、蟻酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの鎖状エステル、ジメトキシエタンなどの鎖状エーテル類、テトラヒドロフランなどの環状エーテル類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、メチル-N,N-ジメチルカーバメートなどの鎖状カーバメート類、γ-ブチロラクトンなどの環状エステル、スルホランなどの環状スルホン類、N-メチルオキサゾリジノンなどの環状カーバメート、N-メチルピロリドンなどの環状アミド、N,N-ジメチルイミダゾリドンなどの環状ウレア等の非水溶媒などを使用することができる。

【0034】電解質

非水電解液中に溶解している電解質としては、たとえば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CF}_3)_2$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ などのリチウム塩が挙げられる。これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、2種以上のリチウム塩を混合して使用してもよい。

【0035】これらリチウム塩のうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 がリン酸エステルとの相乗作用で難燃性が高くなるため好ましく使用される。このような電解質は、通常、0.1~3モル/リットル、好ましくは0.5~2モル/リットルの濃度で非水電解液に含まれていることが望ましい。

【0036】非水電解液二次電池

本発明に係る非水電解液二次電池は、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料のいずれかを含む負極と、正極活物質としてリチウムと遷移金属の複合酸化物を含む正極と、前記の非水電解液とから構成されている。

【0037】このような非水電解液二次電池は、たとえば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には電池蓋7が封口ガスカート6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リード11および正極リード12を介して負極1あるいは正

極 2 と電氣的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。なおセパレータは多孔性の膜である。

【0038】この電池では、正極リード 12 は、電流遮断用薄板 8 を介して電池蓋 7 との電氣的接続がはかられていてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板 8 が押し上げられ変形し、正極リード 12 が上記薄板 8 と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断されるようになっている。

【0039】このような負極 1 を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができるが、これらのうちで、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料は、グラファイトであっても非晶質炭素であってもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ等あらゆる炭素材料が用いられる。

【0040】本発明では、特に X 線解析で測定した (002) 面の面間隔 (d_{002}) が 0.37nm 以下であり、密度が 1.70g/cm³ 以上である黒鉛に近い性質を有する炭素材料が望ましく、このような炭素材料を使用すると、電池のエネルギー密度を高くすることができる。

【0041】また正極 2 を構成する正極活物質としては、MoS₂、TiS₂、MnO₂、V₂O₅などの遷移金属酸化物および遷移金属硫化物、または LiCoO₂、LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiNiO₂等のリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物を用いられ、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0042】また、本発明に係る非水電解液二次電池は、図 2 に示すようなコイン型非水電解液二次電池にも適用することができる。図 2 のコイン型非水電解液二次電池では、円盤状負極 13、円盤状正極 14、セパレータ 15 およびステンレスの板 17 が、負極 13、セパレータ 15、正極 14、ステンレスの板 17 の順序で積層された状態で電池缶 16 に収納され、電池缶 (蓋) 19 がガスケット 18 を介してかしめることにより取り付けられている。負極 13、セパレータ 15、正極 14 としては、前記と同様のものが使用される。また電池缶 16、電池缶 (蓋) 19 は、電解液で腐食しにくいステンレスなどの材質のものが使用される。

【0043】なお、本発明に係る非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した非水電解液を含むものであり、電池の形状などは図 1 および図 2 に示したものに限定されず、角型などであってもよい。

【0044】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、難燃性であり充放電性能に優れ、このような非水電解液を用いた非水電解液二次電池は、安全で、高電圧を発生でき、充放電特性に優れる。

【0045】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0046】

【実施例 1】<非水電解液の調製>LiPF₆ 15.2g (100mmol) を、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とリン酸トリメチル (TMPA) との混合溶媒 (混合体積比 EC : DMC : TMPA = 33.25 : 61.75 : 5.0) に溶解してのち、非水電解液中のビニレンカーボネート濃度が 0.1 重量% となるように添加し、非水電解液を調製した (電解質濃度 1.0mol/リットル)。

【0047】<負極の作製>まず、負極 13 を以下のようにして作製した。(株)ベトカ製のメソフェーズピッチマクロファイバー (商品名:メルブロンミルド、 $d_{002}=0.336\text{nm}$ 、密度 2.21g/cm³) の炭素粉末 95 重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン (PVDF) 5 重量部とを混合し、溶剤の N-メチルピロリドンに分散させ、負極合剤スラリー (ペースト状) を調製した。

【0048】この負極合剤スラリーを厚さ 20 μm の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させた、帯状の炭素電極を得た。このような炭素電極合剤の厚さは、25 μm であった。さらにこの帯状電極を直径 15mm の円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形し負極 13 とした。

【0049】<正極の作製>正極 14 は、以下のようにして作製した。本庄ケミカル (株) 製の LiCoO₂ (製品名: HLC-21、平均粒径 8 μm) 91 重量部と、導電材のグラファイト 6 重量部と、結着剤のポリフッ化ビニリデン 3 重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させることにより、正極合剤スラリーを得た。

【0050】このスラリーを厚さ 20 μm の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形して、帯状正極を得た。このような正極の合剤厚は 40 μm であった。さらにこの帯状電極を直径 15mm の円盤状に打ち抜くことにより正極電極 14 とした。

【0051】<電池の作製>このようにして得られた円盤状負極 13、円盤状正極 14、およびセパレータ 15 (厚さ 25 μm 、直径 19mm の微多孔性ポリプロピレンフィルム) を図 2 に示すように、ステンレス製の 2032 サイズの電池缶 16 に、負極 13、セパレータ 15、正極 14 の順序で積層したのち、セパレータ 15 に前記非水電解液を注入した。その後、ステンレス製の板 17 (厚さ 2.4mm、直径 15.4mm) を収納した後、ポリプロピレン製のガスケット 18 を介して、電池缶 (蓋) 19 をかしめることにより、電池内の気密性を保持し、直径 20mm、高さ 3.2mm のボタン型非水電解液二次電池を作製した。

【0052】<放電容量および負荷特性の測定>このよ

うにして作製した非水電解液二次電池の放電容量を測定した。なお、本実施例では、負極にLi⁺がドーブされる電流方向を充電、脱ドーブされる電流方向を充電とした。

【0053】充電は、4.2V、1mA定電流定電圧方法で行い、充電電流が50 μ A以下となった時点で終了とした。放電は、1mAの定電流で行い、電圧が2.7Vに達した時点で終了とした。この充放電サイクルの充電容量と放電容量とから、次式により充放電効率を測定した。結果を表1に示す。

【0054】

【数1】

$$\text{充放電効率 (\%)} = \frac{\text{放電容量 (mAh/g)}}{\text{充電容量 (mAh/g)}} \times 100$$

【0055】<非水電解液の自己消火性評価>前記非水電解液の入ったビーカー中に、15mm、長さ30cmの短冊状に切断した厚さ0.04mmのセパレーター用マニラ紙を1分以上浸した。マニラ紙から滴り落ちる過剰の非水電解液をビーカー壁で拭い、マニラ紙を2.5cm間隔で支持針を有するサンプル台の支持針に刺して水平に固定した。マニラ紙を固定したサンプル台を25cm \times 25cm \times 50cmの金属製の箱に入れ、一端をライターで着火し、セパレーター紙の燃えた長さを測定し、燃焼長が1cm未満の場合を自己消火性があると評価した。

【0056】結果を表1に示す。

【0057】

【実施例2】実施例1において、ビニレンカーボネートの添加量を0.5重量%とした以外は、実施例1と同様に、電池の充放電効率および非水電解液の自己消火性を評価した。

【0058】結果を表1および図3に示す。

表1

	非水溶媒組成 (体積比)			ビニレンカーボネート添加量 (重量%)	充放電効率 %	自己消火性
	EC	DMC	TPMA			
実施例1	33.25	61.75	5.0	0.1	91.9	あり
実施例2	33.25	61.75	5.0	0.5	94.1	あり
実施例3	33.25	61.75	5.0	0.5*	92.2	あり
実施例4	33.95	63.05	3.0	0.5	94.9	あり
実施例5	32.55	60.45	7.0	0.5	91.7	あり

* 実施例3では、4,5-ジメチルビニレンカーボネートを使用した。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す円筒型電池の概略断面図である。

【図2】本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示すコイン電池の概略断面図である。

【図3】本発明の実施例および比較例におけるTPMA

【0059】

【実施例3】実施例1において、ビニレンカーボネートの代わりに、4,5-ジメチルビニレンカーボネートを使用し、かつその添加量を0.5重量%とした以外は、実施例1と同様に、電池の充放電効率および非水電解液の自己消火性を評価した。

【0060】結果を表1に示す。

【0061】

【実施例4】LiPF₆15.2g (100mmol) を、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とリン酸トリメチル (TPMA) との混合溶媒 (混合体積比 EC : DMC : TPMA = 33.95 : 63.05 : 3.0) に溶解してのち、非水電解液中のビニレンカーボネート濃度が0.5重量%となるように添加し、非水電解液を調製した (電解質濃度 1.0mol/リットル)。得られた非水電解液を用いて、実施例1と同様に電池の充放電効率および非水電解液の自己消火性を評価した。

【0062】結果を表1および図3に示す。

【0063】

【実施例5】LiPF₆15.2g (100mmol) を、エチレンカーボネート (EC) とジメチルカーボネート (DMC) とリン酸トリメチル (TPMA) との混合溶媒 (混合体積比 EC : DMC : TPMA = 32.55 : 60.45 : 7.0) とし、非水電解液中のビニレンカーボネート濃度が0.5重量%となるように添加し、非水電解液を調製した (電解質濃度 1.0mol/リットル)。得られた非水電解液を用いて、実施例1と同様に電池の充放電効率および非水電解液の自己消火性を評価した。

【0064】結果を表1および図3に示す。

【0065】

【表1】

に対する充放電効率の変化を表す図である。

【符号の説明】

1, 13 負極

2, 14 正極

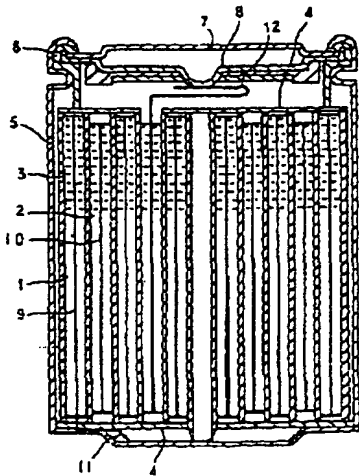
3, 15 セパレーター

4 絶縁板

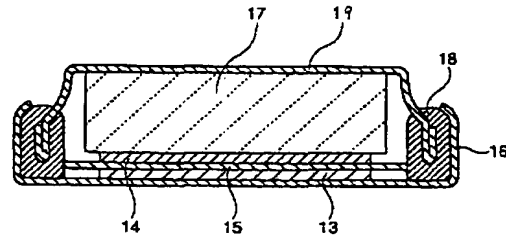
5, 16 電池缶
 6 封口ガスケット
 7 電池蓋
 8 電流遮断用薄板
 9 負極集電体
 10 正極集電体

11 負極リード
 12 正極リード
 17 ステンレス製の板
 18 ガasket
 19 電池缶 (蓋)

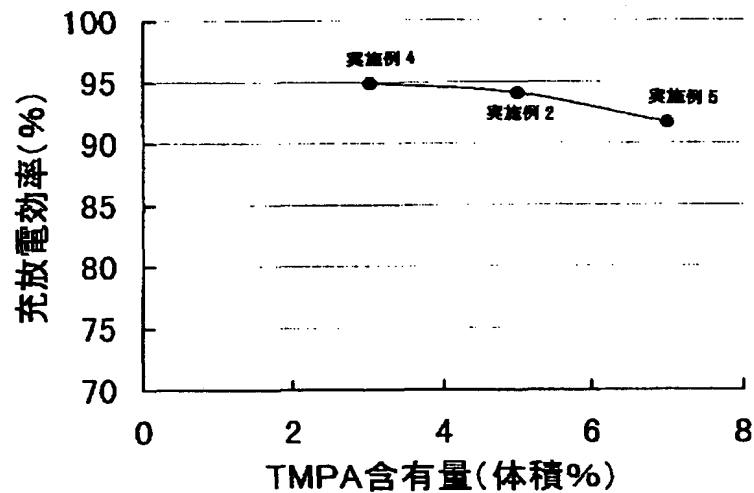
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 三 田 聡 子
 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
 井化学株式会社内

(72)発明者 斉 藤 有 紀
 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三
 井化学株式会社内